

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re application of

Confirmation No. 4700

Norikazu MAYAMA et al.

Attn: BOX MISSING PARTS

Serial No. 10/715,513

Docket No. 2003-1616A

Filed November 19, 2003

FLAME-RETARDANT

THERMOSETTING RESIN COMPOSITION:

CLAIM OF PRIORITY UNDER 35 USC 119

Commissioner for Patents P.O. Box 1450 Alexandria, VA 22313-1450

THE COMMISSIONER IS AUTHORIZED TO CHARGE ANY DEFICIENCY IN THE FEE FOR THIS PAPER TO DEPOSIT ACCOUNT NO. 23-0975.

Sir:

Applicants in the above-entitled application hereby claim the date of priority under the International Convention of Japanese Patent Application No. 2002-335684, filed November 19, 2002, as acknowledged in the Declaration of this application.

A certified copy of said Japanese Patent Application is submitted herewith.

Respectfully submitted,

Norikazu MAYAMA et al.

By:

Michael R. Davis

Registration No. 25,134 Attorney for Applicants

MRD/pth Washington, D.C. 20006-1021 Telephone (202) 721-8200 Facsimile (202) 721-8250 April 29, 2004

JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 Date of Application:

2002年11月19日

出 Application Number:

特願2002-335684

[ST. 10/C]:

[| P 2 0 0 2 - 3 3 5 6 8 4]

出 願 人 Applicant(s):

永和化成工業株式会社 三菱瓦斯化学株式会社

2003年11月13日

特許庁長官 Commissioner, Japan Patent Office



【書類名】

特許願

【整理番号】

P2002-404

【あて先】

特許庁長官殿

【国際特許分類】

CO7H 19/056

【発明者】

【住所又は居所】

愛知県半田市日東町1番の8 永和化成工業株式会社内

【氏名】

間山 憲和

【発明者】

【住所又は居所】

愛知県半田市日東町1番の8 永和化成工業株式会社内

【氏名】

吉川 暁洋

【発明者】

【住所又は居所】

愛知県半田市日東町1番の8 永和化成工業株式会社内

【氏名】

加藤 勝重

【発明者】

【住所又は居所】

愛知県半田市日東町1番の8 永和化成工業株式会社内

【氏名】

桐山 博行

【発明者】

【住所又は居所】

東京都葛飾区新宿6丁目1番1号 三菱瓦斯化学株式会

社 東京研究所内

【氏名】

石井 賢治

【特許出願人】

【識別番号】

000120847

【氏名又は名称】

永和化成工業株式会社

【特許出願人】

【識別番号】

000004466

【氏名又は名称】

三菱瓦斯化学株式会社

【代理人】

【識別番号】

100117891

【弁理士】

【氏名又は名称】

永井 隆

【手数料の表示】

【予納台帳番号】

025737

【納付金額】

21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】

明細書 1

【物件名】

要約書 1

【包括委任状番号】 0102335

【プルーフの要否】 要

【書類名】明細書

【発明の名称】難燃性熱硬化性樹脂組成物

【特許請求の範囲】

【請求項1】 熱硬化性樹脂100重量部に対して、テトラゾール化合物の 金属塩またはアミン塩であって、300 C以上で分解して窒素ガスを発生する物 を $1\sim50$ 重量部配合してなる難燃性熱硬化性樹脂組成物。

【請求項2】 さらに、分解して炭酸ガスを発生する有機酸金属塩化合物を 0.1~40重量部配合してなる請求項1記載の難燃性熱硬化性樹脂組成物。

【請求項3】 さらに、水酸化アルミニウム又は水酸化マグネシウムを5~100重量部配合してなる請求項1または2記載の難燃性熱硬化性樹脂組成物。

【請求項4】 テトラゾール化合物がビステトラゾール化合物である請求項 1記載の難燃性熱硬化性樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】

本発明は、成形材料として広い用途を持つ熱硬化性樹脂組成物に関し、詳細には、例えば、電気部品や電子部品のごとき高度の難燃性が要求される用途に適した単燃性を有する熱硬化性樹脂組成物に関する。

[0002]

【従来の技術】

テトラゾール化合物を難燃成分として使用する技術は、いずれも熱可塑性樹脂を対象としたものであり、多くはハロゲン系あるいはリン系化合物が難燃剤として用いられている(特許文献1、2、3参照。)。

[0003]

熱硬化性樹脂は、例えば、電気部品の成形素材として、あるいはプリント配線板の基板の素材など電子材料として広く用いられているが、通常は易燃性であり、用途によっては厳しく難燃性が要求される。従来は、難燃化するために、樹脂素材に一般的にハロゲン系化合物、リン系化合物、アンチモン化合物、金属水酸化物などを単独であるいは混合して配合し、その要求に応えて来た。

[0004]

しかし、これらの従来用いられてきた難燃剤では、燃焼時に環境汚染物質を発生したり、発生ガスに毒性があったり、金属が環境衛生上の汚染源になるなど、環境課題の原因となることが明らかとなり、その使用は著しく制約されつつある。また、金属水酸化物は素材樹脂に対する配合量を多量にしなければ目的とする難燃性は得られず、素材樹脂の化学的あるいは物理的特性を著しく損なう。特に、最近では環境保護の面からハロゲン化合物の使用を抑制する方向にあり、リン系化合物やアンチモン化合物も電子材料分野では抑制する方向にある。

[0005]

熱硬化性樹脂の一つであるエポキシ樹脂物では、通常、難燃剤としてテトラブロモビスフェノールA(TBBA)に代表されるハロゲン系の難燃剤が、そして難燃助剤として劇物の三酸化アンチモンが併用される。ハロゲン系の難燃剤は燃焼時に熱分解してハロゲン化水素を発生し、ラジカル捕捉剤として作用すると共に、ハロゲン化水素と三酸化アンチモンとが反応してハロゲン化アンチモンを発生して酸素を遮断し、それらの相乗効果によって、延焼を防止すると考えられている。

[0006]

しかし、ハロゲン系の難燃剤は、燃焼時にその一部が有害な有機系のハロゲンガスへ変化すること、加えて、難燃助剤である三酸化アンチモンは慢性毒性を有する疑いのある劇物であることなどから、これらの難燃剤や難燃助剤の使用は環境面および衛生面で問題があると指摘されている。

[0007]

また、ハロゲン系の難燃剤の代替物としては、赤リンやリン酸エステルなどのリン系難燃剤が使用され始めている。リン系の難燃剤は、燃焼時にポリリン酸を形成し、これが樹脂炭化膜表面を被覆することによって、熱や酸素または可燃性ガスの供給を遮断し、延焼を防止すると考えられている。リン系難燃剤はエポキシ樹脂の難燃化に対しては有用であるが、微量の水分と反応してホスフィンや腐食性のリン酸を生じるなどの問題が指摘されている。

[0008]

また、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム等の金属水酸化物やホウ素系化合物を難燃剤として用いることがある。金属水酸化物による難燃特性の発現機構は、加熱時に脱水反応を伴う吸熱により、接炎面の樹脂温度を下げる燃焼抑制作用によるものであるが、ハロゲン系やリン系と同一水準の難燃性を達成するためには樹脂に対して大量に配合しなければならず、これにより樹脂本来の物性や成形性が低下してしまう欠点がある。

[0009]

【特許文献1】

特開平7-304891号公報

【特許文献2】

特開2000-290484号公報

【特許文献3】

特開2001-131324号公報

 $[0\ 0\ 1\ 0]$

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、ハロゲン系、リン系あるいはアンチモン系の難燃剤を用いることなく熱硬化性樹脂に卓越した難燃性を付与することができる熱硬化性樹脂組成物を提供することにある。別の目的は、熱硬化性樹脂本来の化学的あるいは物理的性質を損なわない配合量で十分な難燃性が付与された成形素材となる難燃性熱硬化性樹脂組成物を提供することにある。

 $[0\ 0\ 1\ 1]$

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、熱硬化性樹脂の難燃化のため難燃剤、特にハロゲン系やリン系でない難燃剤について鋭意検討した結果、驚くべきことに、テトラゾール化合物の金属塩またはアミン塩であって、300℃以上で分解して窒素ガスを発生する物を主成分とする難燃剤が、熱硬化性樹脂の難燃性を飛躍的に向上させることを見出し、本発明を完成した。

[0012]

即ち、本発明は、テトラゾール化合物の金属塩またはアミン塩であって、30

0℃以上で分解して窒素ガスを発生する物(A)単独で、さらには(A)と分解 して炭酸ガスを発生する有機酸金属塩化合物(B)と併用で、あるいは(A)ま たは(A)と(B)の混合系にさらに金属水酸化物(C)を併用して熱硬化性樹 脂組成物に配合し、優れた難燃性を示す熱硬化性樹脂組成物である。

[0013]

【発明の実施の形態】

以下、本発明を詳しく説明する。

本発明は、テトラゾール化合物の金属塩またはアミン塩であって、300 \mathbb{C} 以上で分解して窒素ガスを発生する物(A)単独で、さらには(A)と分解して炭酸ガスを発生する有機酸金属塩化合物(B)と併用で、あるいは(A)または(A)と(B)との混合系にさらに金属水酸化物(C)を併用して熱硬化性樹脂組成物に配合するところに特徴がある。

[0014]

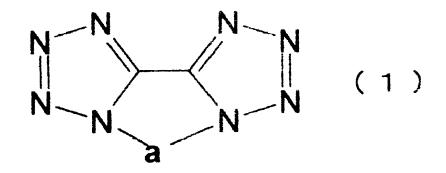
ここで重要なことは、素材樹脂の燃焼時にテトラゾール化合物の金属塩または アミン塩(A)から発生する窒素ガス量が多いほど吹き消し効果が大きく寄与す ることであり、その結果難燃性が向上する。

[0015]

本発明で用いるテトラゾール化合物の金属塩またはアミン塩(A)としては、ビステトラゾールのアミン塩または金属塩、あるいはテトラゾールの金属塩などであって300 C以上で分解する物が挙げられる。具体的には、ビステトラゾールのアミン塩としては、例えば、5, 5' -ビ-1 H-テトラゾール・ジアンモニウム、5, 5' -ビ-1 H-テトラゾール・ピペラジン、5, 5' -ビ-1 H-テトラゾール・ジグアニジンなどを例示することができる。また、ビステトラゾールの金属塩としては、例えば、下記一般式(1)、(2)で例示されるビステトラゾールのバリウム、カルシウム、カリウム、リチウム、亜鉛あるいはナトリウムの塩などが挙げられる。

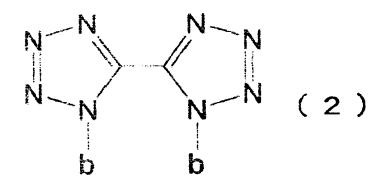
[0016]

【化1】



[0017]

【化2】



(式中、aおよびbは1価または2価の金属原子を示す。)

[0018]

また、テトラゾールの金属塩としては、5-rミノー1 Hテトラゾールのカルシウム、マグネシウム、ナトリウム、または亜鉛の塩;1-Hテトラゾールのリチウムあるいは亜鉛の塩;5-フェニルー1 Hーテトラゾールのカルシウム、銅、リチウム、亜鉛あるいはナトリウムの塩を例示することができる。テトラゾール化合物の金属塩またはアミン塩(A)の配合量は、熱硬化性樹脂1 0 0 重量部に対して $1\sim5$ 0 重量部、好ましくは $1\sim3$ 0 重量部の範囲から選ばれる。

[0019]

本発明で用いるテトラゾール化合物の金属塩またはアミン塩が300℃以上の分解温度を持つ必要があることは、本発明の難燃性熱硬化性樹脂組成物の用途と関連する。すなわち、テトラゾール化合物の金属塩またはアミン塩が300℃よ

り低い温度で分解してしまうと、例えば、熱硬化性樹脂を素材樹脂として用いた 配線基板においてプリント回路の半田付けが不良となる原因となったり、硬化成 形時に分解ガスが発生して成形を損なう原因となる。

[0020]

本発明で用いる有機酸金属塩化合物(B)は、燃焼時に分解し、発生する炭酸ガス発生量の多い化合物が難燃性の向上に寄与する。具体的には、(B)の化合物としては、乳酸アルミニウム、シュウ酸スズ、シュウ酸亜鉛、クエン酸亜鉛、酒石酸水素カリウム、コハク酸ナトリウムなどを例示することができる。有機酸金属塩化合物(B)の配合量は、熱硬化性樹脂100重量部に対して0.1~40重量部、好ましくは1~20重量部の範囲から選ばれる。

[0021]

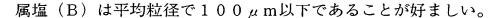
上記のテトラゾール化合物の金属塩またはアミン塩(A)の単独系、あるいは (A)と有機酸金属塩(B)との併用系に金属水酸化物(C)を混合した場合に は、燃焼時に発生する窒素ガス、炭酸ガスによる吹き消しおよび消炎の効果に加えて金属水酸化物から発生する水による冷却効果が加わり、その相乗効果により 難燃性は著しく向上する。また、(C)の添加によって(A)と(B)の配合量 を減らすことが可能となり、経済的にも有利になる。金属水酸化物(C)として は、水酸化アルミニウムあるいは水酸化マグネシウムが好適に用いられる。金属水酸化物(C)の配合量は、熱硬化性樹脂100重量部に対して5~100重量 部、好ましくは10~100重量部の範囲から選ばれる。

[0022]

本発明の難燃成分は、通常の公知方法で調製される。例えば、テトラゾール化合物の金属塩またはアミン塩(A)と有機酸金属塩(B)の混合物、あるいは(A)と(B)に金属水酸化物(C)を混合した混合物を調製する場合、精密混合機で均一に混合する方法が挙げられる。

[0023]

難燃剤として上記(A)や(B)や(C)が熱硬化性樹脂に配合された場合、 樹脂中に100μm以下の平均粒径で分散していることが物性面などから好ましい。従って、テトラゾール化合物の金属塩またはアミン塩(A)および有機酸金



[0024]

本発明の難燃性熱硬化性樹脂組成物において、難燃剤成分は、難燃性向上効果 および熱硬化性樹脂本来の化学的および物理的性質を損なわない範囲の量、すな わち熱硬化性樹脂100重量部に対して1~190重量部、好ましくは2~13 0重量部、更に好ましくは5~80重量部の範囲の量で配合される。

[0025]

本発明の難燃性熱硬化性樹脂組成物には、所望に応じて本発明の目的を損なわない範囲で、酸化防止剤、熱安定剤、紫外線吸収剤、滑剤、離型剤、染料、顔料、増粘剤、消泡剤、カップリング剤などの通常の添加剤を添加することができる

[0026]

本発明でいう熱硬化性樹脂は、通常総称されている熱硬化性樹脂を指し、具体的にはエポキシ樹脂、フェノール樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ユリア樹脂、メラミン樹脂、ポリウレタン、シアネート樹脂、ビスマレイミド樹脂、ビスマレイミド・トリアジン樹脂(BT樹脂と通称されている)などが挙げられる。

[0027]

本発明に用いられるエポキシ樹脂としては、例えば、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールZ型エポキシ樹脂、ビフェノール・エポキシ樹脂、テトラメチルビフェノール・エポキシ樹脂、ヘキサメチルビフェノール・エポキシ樹脂、キシレンノボラック・エポキシ樹脂、ビフェニルノボラック・エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエンノボラック・エポキシ樹脂、フェノールノボラック・エポキシ樹脂、クレゾールノボラックエポキシ樹脂などが挙げられ、これらを単独または適宜2種類以上配合してなる組成物、または反応物などが挙げられる。

[0028]

上記エポキシ樹脂では通常硬化剤が使用されるが、硬化剤としては通常使用される第一級あるいは第二級アミン等のアミン系硬化剤、ビスフェノールA、フェノールノボラック等のフェノール系硬化剤、酸無水物系硬化剤、シアネートエス



テル系硬化剤などを挙げることが出来る。これらの硬化剤は単独あるいは複合し て使用出来る。

[0029]

本発明で用いられるフェノール樹脂としては、ノボラック型フェノール樹脂、レゾール型フェノール樹脂、変性フェノール樹脂等を挙げることができ、特に限定はされない。また、不飽和ポリエステル樹脂としては特に限定されないが、一般に不飽和ジカルボン酸とグリコール類との重縮合反応によって得られた比較的低分子量の不飽和ポリエステルおよびこの不飽和ポリエステルに架橋のためのビニルモノマーを配合した不飽和ポリエステル樹脂の双方を挙げることができる。更に、ポリウレタンとしては分子中にウレタン結合を有するもので、主にジイソシアネート類とポリオールとの反応によってつくられた一般的なものである。ただし、ポリウレタンエラストマーで活性のイソシアネート基がほとんど存在しない、完全な線状ポリウレタン高分子体である完全熱可塑性ポリウレタンは含まない。シアネート基が残存している不完全熱可塑性ポリウレタンは含まない。

[0030]

【実施例】

以下、実施例により本発明の効果を更に詳細に説明するが、本発明はこれらの 実施例に限定されるものではない。ここで「部」とは、すべて重量部をあらわす 。難燃性の試験方法およびテトラゾール化合物の金属塩またはアミン塩の分解温 度測定方法は、以下の通りである。

[0031]

〔難燃性試験〕

本発明の難燃剤成分を配合した難燃性熱硬化性樹脂組成物を、厚さ1/16インチの試験片を成形する金型に供給し、トランスファプレスにて加熱、硬化させて試験片に成形した。また、積層板の場合は、積層板自体を所定のサイズに切り出したものを試験片とする。得られた試験片を用いてUL94垂直法に定められた評価基準に従い難燃性を評価した。試験は試験片各5個ずつ行い、平均消炎時間5秒以内、最長消炎時間10秒以内がUL94V-0、平均消炎時間25秒以内、最長消炎時間30秒以内がUL94V-1と評価する。

9/



[0032]

[分解温度測定方法]

測定は熱分析装置を使用して行った。アルミニウム製のセルを使用し、窒素気流中で40℃から加熱を開始し、10℃/分の速度で450℃まで昇温し、発熱及び吸熱を示すDTA(示差熱)ピークを分解温度とする。

[0033]

実施例1

難燃成分として5,5'ービー1Hーテトラゾール・ピペラジン10部と乳酸アルミニウム10部と水酸化アルミニウム50部を均一に混合した混合物を使用した。ワニス組成として、フェノールノボラック樹脂を40部、フェノールノボラック型エポキシ樹脂を60部、モリブデン酸亜鉛を5部、エポキシシランを5部、分散剤を0.5部およびイミダゾールを0.01部を十分に混合して調製した。このワニス成分に上記難燃成分を配合し、十分に混錬した。これをガラスクロス「7628-SV657」(有沢製作所製:厚さ0.2mm)に塗布し、プリプレグを作成した。得られたプリプレグ4枚を用いて、200℃プレスを用いて3℃/分昇温で200℃まで加熱して60分保持させる条件で積層した。得られた積層板を用いて難燃性試験を行い、V-1となった。

[0034]

実施例2

水酸化アルミニウムを75部用いる以外は、実施例1と同様の手順で積層板を得て、難燃性試験を行い、V-0となった。

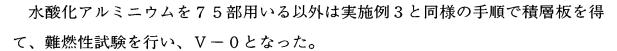
[0035]

実施例3

難燃成分として5-rミノー1H-rトラゾール・ナトリウムを10部とシュウ酸スズ10部と水酸化アルミニウム50部を均一に混合した混合物を使用した。難燃成分以外は実施例1と同様の手順で積層板を得て、難燃性試験を行い、V-1となった。

[0036]

実施例4



[0037]

実施例5

難燃成分として5-アミノ-1H-テトラゾール・亜鉛を20部と水酸化アルミニウムを75部用いる以外は実施例3と同様の手順で積層板を得て、難燃性試験を行い、V-0となった。

[0038]

実施例6

エポキシ当量が195e q/gのビフェニル型エポキシ樹脂を100部と硬化剤としてフェノールノボラック樹脂84部、硬化触媒として2-メチルイミダゾールを1.8部、平均粒子径が10 μ mの溶融シリカを800部、カップリング剤として γ ーグリシドキシプロピルトリエトキシシランを3部、離型剤としてモンタン酸エステルを1部、難燃剤として5,5'ービー1Hーテトラゾール・ジアンモニウムを6部を用いてエポキシ樹脂組成物を配合した。配合した原材料はロールで約20分混合し、粉砕機で粉砕した後、タブレットを成形しエポキシ樹脂成形素材を得た。得られた成形素材を用いて成型品を得て、難燃性試験を行いV-0となった。

[0039]

実施例7

難燃剤に5-アミノ-1H-テトラゾール・カルシウムを用いる以外は実施例6と同様の手順で成形品を得て、難燃性試験を行い、V-0となった。

[0040]

実施例8

難燃成分とし5,5'ービー1Hーテトラゾール・カルシウム7部とクエン酸 亜鉛7部を均一に配合したものを用いた。ポリウレタンのポリオール成分にエチレンジアミンベースポリエーテルポリオール10部、エチレンジアミン/シュークロースベースポリエーテルポリオール5.9部、マンニッヒ系ポリエーテルポリオール11部、フタル酸+ジプロピレングリコールポリエステルポリオール1

[0041]

実施例9

難燃成分として5,5'-ビー1Hーテトラゾール・ジグアニジン2.5部と酒石酸水素カリウム2.5部と水酸化マグネシウム5部を均一に混合したものを用いた。不飽和ポリエステル樹脂としてポリマール820P(武田薬品工業製)を100部、硬化剤としてメチルエチルケトンパーオキサイドを1.5部、促進剤としてナフテン酸コバルトを1部混合し、これに上記難燃成分を配合して液状組成物を得た。これを型に流し、110 $\mathbb C$ で1時間加熱し、完全に硬化させた成型品を得た。得られた成型品を用いて難燃性試験を行いV-0となった。

[0042]

【発明の効果】

本発明の難燃性熱硬化性樹脂組成物を用いて得られる成形物は、燃焼時に環境 汚染や発生ガスに毒性が無く、各種成形品の素材としてはもとより、特に電子部 品や電気部品の素材として有用であり、例えば、電子部品における封止材や積層 板用ワニス素材として好適に用いられる。

【書類名】

要約書

【要約】

【課題】 卓越した難燃性を有し、腐食性あるいは有毒性ガスの発生が少なく、環境課題を伴うハロゲン系あるいはリン系難燃剤を使用しない難燃性熱硬化性樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 熱硬化性樹脂に、難燃剤としてテトラゾール化合物の金属塩またはアミン塩であって、300℃以上で分解して窒素ガスを発生する物を単独で、さらには前記テトラゾール化合物の塩と分解して炭酸ガスを発生する有機酸金属塩化合物を併用し、あるいは上記難燃剤にさらに金属水酸化物を併用して配合し、優れた難燃性を示す熱硬化性樹脂組成物を提供する。



認定・付加情報

特許出願の番号 特願2002-335684

受付番号 50201747730

書類名 特許願

担当官 第五担当上席 0094

作成日 平成14年11月20日

<認定情報・付加情報>

【提出日】 平成14年11月19日

次頁無



特願2002-335684

出願人履歴情報

識別番号

[000120847]

1. 変更年月日

1990年 9月20日

[変更理由]

新規登録

住 所

京都府京都市南区吉祥院池田南町1番地

氏 名

永和化成工業株式会社

2. 変更年月日

1991年11月13日

[変更理由]

住所変更

住 所

京都府京都市中京区烏丸通三条下る饅頭屋町595番地の3

氏 名

永和化成工業株式会社

特願2002-335684

出願人履歴情報

識別番号

[000004466]

1. 変更年月日 [変更理由]

1990年 8月20日

住所

新規登録

氏 名

東京都千代田区丸の内2丁目5番2号

三菱瓦斯化学株式会社

2. 変更年月日

1994年 7月26日

[変更理由]

住所変更

住 所 氏 名 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号

三菱瓦斯化学株式会社